

氏名	劉 平
授与した学位	博士
専攻分野の名称	工学
学位授与番号	博甲第1470号
学位授与の日付	平成8年3月25日
学位授与の要件	自然科学研究科物質科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文題目	Studies on Highly Selective Functionalization of Organic Compounds Using Redox Systems レドックス系を用いる有機化合物の高選択的官能基変換に 関する研究
論文審査委員	教授 鳥居 滋 教授 宇根山健治 教授 宇高 正徳 教授 原山 尚 教授 斎藤 清機

### 学 位 論 文 内 容 の 要 旨

近年、新規触媒プロセスの開発は、有機化学のみならず、化学工業の重要な研究課題の一つである。電極と基質の間に適切なメディエーターを介在させる間接電解法は、有機合成の新手法として注目されている。本論文は、金属及び非金属レドックス反応剤を用いて天然物合成の重要な中間体である光学活性ジオール、 $\alpha$ -メチルケトン、生物活性なトリカルボニル化合物を高選択的に新規合成法を開発し、その特徴を論述したものである。

まず、オレフィンの不斉ジヒドロキシ化においては、電解反応を導入することにより、触媒量の $K_3Fe(CN)_6$ を共酸化剤として用いて鏡像体過剰率を下げることなく変換収率が改善できることを明かにした。また、ヨウ素が新たな共酸化剤として効果的であることを見いだした。本反応系は、特に脂肪族の末端オレフィンの不斉誘起において、従来法より優れている。さらに、オレフィンの *cis*-ジオール化を触媒量の  $RuO_4$  を共酸化剤とともに用いて検討した結果についても述べている。次に、Pd とトリアリールアミンを電解反応のメディエーターとする間接電解酸化システムを考案し、これを Wacker 酸化に適用し、末端オレフィンからメチルケトン体を効率よく得たことについて述べている。最後に、非金属レドックス反応系として *N*-オキシルを用いる生物活性に重要な役割を演じる不安定な1,2,3-トリカルボニル基の簡便な合成法の開発について述べている。

## 論文審査結果の要旨

当該論文はオレフィン及びアルコール類の選択的官能基変換についての研究をまとめたものであり、それらは、(1) オレフィンのジオール化を電解環境下で、不斉誘起するものであり、 $\text{OsO}_4$ と光学活性リガンド共存下で、共酸化を触媒的に循環させることにより、光学活性ジオール体を収率、光学収率共に高い値で進行させることに成功している。また(2) では新しい共酸化剤の開発を行っており、ヨウ素分子の役割が究明されている。(3) オレフィンの酸化的ジオール化について $\text{RuO}_4$ を用いる方法も併せて検討している。(4) 末端オレフィンのWacker型酸化、(5) 隣接ジオールの酸化によるトリカルボニル化合物など、酸化反応の合成化学的可能性について斬新な知見を得ている。本論文の内容、参考論文等を総合的に審査した結果、本論文は博士の学位を授与するに値するものであると考えられる。